

(19) 日本国特許庁 (J.P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-199218

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月27日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 1 B 33/18

C 0 1 B 33/18

D

C 0 8 K 3/36

C 0 8 K 3/36

H 0 1 B 3/08

H 0 1 B 3/08

Z

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願平10-13465

(22) 出願日

平成10年(1998) 1月7日

(71) 出願人 591138038

株式会社龍森

東京都港区芝公園2丁目9番3号

(71) 出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72) 発明者 平野 達郎

福島県郡山市田村町上行合字南川田50 株
式会社龍森郡山工場内

(72) 発明者 鈴木 伸和

福島県郡山市田村町上行合字南川田50 株
式会社龍森郡山工場内

(74) 代理人 弁理士 小島 隆司 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 絶縁材料用微細球状シリカの製造方法

(57) 【要約】

【解決手段】 平均粒径が2 μ m以下であり、95℃で20時間純水で抽出したときのアルカリ金属元素量が50ppm以上である微細球状粗シリカ原料を500℃以上の高温で酸素存在下で熱処理した後、鉍酸水溶液で洗浄することを特徴とする、95℃で20時間純水抽出したときのアルカリ金属元素量が20ppm以下である絶縁材料用微細球状シリカの製造方法。

【効果】 本発明によれば、金属珪素の製造時等、天然資源を高温で熱処理する際に多量に副生する微細球状粗シリカを確実に高純度化することができ、本発明により低コストで純度のよい微細な球状シリカを得ることができるものである。

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均粒径が $2\mu\text{m}$ 以下であり、 95°C で20時間純水で抽出したときのアルカリ金属元素量が 50ppm 以上である微細球状粗シリカ原料を 500°C 以上の高温で酸素存在下で熱処理した後、鉬酸水溶液で洗浄することを特徴とする、 95°C で20時間純水抽出したときのアルカリ金属元素量が 20ppm 以下である絶縁材料用微細球状シリカの製造方法。

【請求項2】 上記粗シリカ原料が金属珪素の製造時に副生するシリカである請求項1記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特に金属珪素製造時や火力発電所などの石炭等の燃料を熱処理させる際に副生する微細球状粗シリカを高純度化して絶縁材料用として有効に使用されるシリカを製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】従来、微細な球状シリカはプラスチックフィルムのアンチブロッキング材、塗料などの充填材、半導体用封止材の充填材、エポキシポッティング材の充填材などに多量に使用されている。しかし、1ミクロン前後の純度のよい微細な球状シリカは簡単に製造することができないため、金属珪素を高温で燃焼させて製造したり、球状シリカを製造する際の副生物を使用しているのが現状である。そのため量的な限界や価格の問題があり、多量に使用する用途には対応できない。

【0003】また、微細球状シリカとしては、金属珪素等を製造する際に大量に副生するシリカフラワーやフライアッシュと呼ばれている微細球状シリカが存在するが、これは純度が悪く、絶縁材料の充填材としては使用できないものである。

【0004】本発明は上記事情に鑑みなされたもので、上記のような副生シリカ等の粗シリカより絶縁材料用として使用される高純度の微細球状シリカを安定してしかも低コストで製造する方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、シリカフラワーやフライアッシュと呼ばれている微細球状シリカを 500°C 以上の高温で空気中などのような酸素の存在下で熱処理した後、鉬酸水溶液で洗浄することにより、 95°C で20時間純水で抽出したときのアルカリ金属元素量が 20ppm 以下という高純度の微細球状シリカが得られ、このシリカが絶縁材料用として各種充填材に有効に使用されること、そして上記方法により高純度微細球状シリカの供給の安定化と低コスト化の両立が計られることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

2

【0006】即ち、本発明は、平均粒径が $2\mu\text{m}$ 以下であり、 95°C で20時間純水で抽出したときのアルカリ金属元素量が 50ppm 以上である微細球状粗シリカ原料を 500°C 以上の高温で酸素存在下で熱処理した後、鉬酸水溶液で洗浄することを特徴とする、 95°C で20時間純水抽出したときのアルカリ金属元素量が 20ppm 以下である絶縁材料用微細球状シリカの製造方法を提供する。

【0007】以下、本発明につき更に詳しく説明する。

10 本発明の絶縁材料用微細球状シリカを得るための原料は、平均粒径が $2\mu\text{m}$ 以下、特に $0.2\sim 1\mu\text{m}$ 程度であり、 95°C で20時間純水で抽出したときのアルカリ金属元素量が 50ppm 以上、特に 100ppm 以上であり、またカーボン付着量が特に $0.1\sim 5$ 重量%、とりわけ $0.1\sim 0.5$ 重量%の微細球状粗シリカである。

【0008】なお、本発明において、上記アルカリ金属元素量は、具体的には、試料 10g を 250cc のプラスチック容器に入れ、純水 100cc を加え、30分間振盪後、 95°C の恒温槽で20時間放置し、次いで試料を分離した後の抽出水中のアルカリ金属イオン量をイオンクロマトグラフィーにより測定した値である。

【0009】上記の粗シリカとしては、シリカフラワーやフライアッシュとも呼ばれる金属珪素製造時や火力発電所などの石炭等の燃料を熱処理させる際等に大量に副生するものが好適に用いられる。これは、粒度としては平均粒径が $0.7\mu\text{m}$ で、ほとんどの粒子が $20\mu\text{m}$ 以下のものである。また、比表面積は $20\text{m}^2/\text{g}$ と大きく、ほとんど全ての粒子が真球状のシリカからなっているものである。なお、この平均粒径は例えばレーザー光回折などの手法による粒度分布計による重量平均値等として求めることができ、また比表面積はBET吸着法により求めることができる。このシリカフラワーは、表面が灰黒色で、 95°C で20時間純水で抽出すると $50\sim 200\text{ppm}$ 程度のアルカリ金属元素が存在し、電気伝導度も $200\sim 400\mu\text{s}/\text{cm}$ 程度と純度が非常に悪いいため、電気絶縁用や半導体用には使用できないものである。

【0010】本発明においては、上記のような粗シリカ原料を 500°C で空気を通すなどの酸素の存在下で熱処理し、次いで鉬酸水溶液で洗浄するものである。

【0011】即ち、上記のようなシリカ表面は金属珪素製造時の還元処理に使用する還元剤であるカーボンで薄く覆われている。このカーボンを除去するため種々の温度条件と空気の流量を調整し、熱処理した結果、熱処理温度は 500°C 以上で、空気流量としては $1\text{L}/\text{分}$ あれば容易に表面に付着したカーボンを除去できることがわかった。熱処理時間としては、熱処理温度にもよるが、30分～10時間あれば十分である。特に、熱処理温度が 800°C 以上であれば5時間以下でよい。熱処理温度

50

(3)

3

としては500℃以上あれば問題はないが、より望ましくは800℃以上である。また空気の流量も望ましくは5L/分以上がよい。500℃より低温で、空気流量が0.5L/分未満の条件では完全にシリカ表面のカーボンを除去できず、この種のシリカを使用した電気絶縁材料の電気絶縁性が不足し、性能の低下となってしまう。

【0012】本発明においては、上記のように粗シリカを熱処理し、シリカ表面に付着したカーボンを除去し、その後鉍酸で洗浄処理することで、アルカリ金属元素を除去するものである。

【0013】即ち、通常、アルカリ金属元素は塩酸、硫酸、硝酸等の水溶液で洗浄すれば容易に除去できると思われるが、本発明で使用するシリカフラワーと呼ばれている微細球状シリカの場合、洗浄のみではほとんど除去できないことがわかった。この原因について種々調査した結果、シリカ表面にカーボンの皮膜が付着していることから洗浄してもカーボン皮膜の内側に存在するアルカリ金属元素を除去できてなかったものである。従って以上の検討より、本発明では鉍酸処理前に予め500℃以上の温度で熱処理することが必要なものである。

【0014】ここで、洗浄する際の鉍酸の濃度としては1%（重量%、以下同じ）以上の水溶液、望ましくは10%以上の水溶液である。鉍酸としては後処理等も考慮した場合、塩酸、硝酸、硫酸が好適であり、特に塩酸が望ましい。洗浄は熱処理したシリカ1kgに対し500g～5kgの鉍酸水溶液で攪拌混合するだけでよい。攪拌時間は30分以上あれば十分である。またその際の温度は作業性やコストの面より室温～90℃程度あればよく、特に温度については限定されるものではない。

【0015】洗浄後、シリカを遠心分離や濾過で鉍酸水溶液と分離する。その後、付着した鉍酸を除去するため純水で洗浄し、洗浄後のpHが中性になるまで繰り返し洗浄する。洗浄後、シリカを乾燥させる。乾燥させる際に、生成したシリカ凝集物は粉碎器で粉碎しスクリーンで篩うことで凝集物をなくすることができる。

【0016】以上のような処理により、アルカリ金属元素の少ない高純度の微細球状シリカを製造することができる。即ち、得られたシリカは95℃で20時間純水で抽出した際のアルカリ金属元素量が合計で20ppm以下、好ましくは15ppm以下、特に0.01～13

4

ppmを有するものである。この場合、同抽出条件における抽出水の電気伝導度が10 μ S/cm以下、特に7 μ S/cm以下、とりわけ0.1～6 μ S/cmであることが好ましい。

【0017】ここで得られた微細球状シリカは電気絶縁材料、半導体封止材、塗料の充填材、或いは液晶用のスパーサーなどに利用可能である。

【0018】

【発明の効果】本発明によれば、金属珪素の製造時等、天然資源を高温で熱処理する際に多量に副生する微細球状粗シリカを確実に高純度化することができ、本発明により低コストで純度のよい微細な球状シリカを得ることができるものである。

【0019】

【実施例】以下、実施例と比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。なお、下記例において、抽出水純度は下記のようにして測定した。

【0020】〔抽出水純度〕

抽出水電気伝導度、pH、イオン性不純物：試料10gを250ccのポリ瓶にとり、純水100ccを加え30分間振盪した後、95℃の恒温槽で20時間処理し抽出した。その後、抽出液を分離し、純度測定を行った。この場合、イオン性不純物はダイオネックス製DX100イオンクロマトで分析した。抽出水電気伝導度は東亜電波工業のCM-50ATで、pHは同社製HM-50ATで測定を行った。

【0021】〔実施例1～4、比較例1～5〕マイクロシリカ971（エルケム社製）20gを表1に示す条件で熱処理した後、10%の塩酸水溶液100mlで室温下30分攪拌しながら洗浄した。洗浄後、pHが中性になるまで純水で更に洗浄し、120℃で2時間乾燥し、高純度シリカを得た。なお、処理前のマイクロシリカの表面カーボン付着量は0.22重量%、95℃で20時間抽出した際のナトリウムイオンとカリウムイオンは82ppmと148ppmであった。また、その平均粒径は、0.6 μ mであった。

【0022】

〔表1〕

40

(4)

	実施例				比較例				
	1	2	3	4	1	2	3	4	5
熱処理温度 (℃)	900	900	500	1000	300	900	900	900	熱処理 なし
熱処理時間 (時間)	2	4	10	1	10	0.2	2	2	
空気の流量 (L/分)	10	5	10	2	10	10	0	0.3	
熱処理後のカーボン 付着量 (重量%)	0.03	0.015	0.04	0.01	0.17	0.13	0.15	0.11	0.22
熱処理後のアルカリ金属イオンの量 (ppm) : 95℃で20時間抽出									
Na イオン	75	73	80	78	81	77	82	76	82
K イオン	135	133	142	138	144	139	131	140	148
抽出水電気伝導度及び pH									
電気伝導度 (μ s/cm)	115	120	138	114	185	140	153	120	200
pH	7.5	7.5	7.8	7.3	6.8	7.2	7.0	7.4	6.1
洗浄処理後のアルカリ金属イオンの量 (ppm) : 95℃で20時間抽出									
Na イオン	4	3	7	3	42	38	38	43	39
K イオン	5	5	6	4	60	58	53	56	65
抽出水電気伝導度及び pH									
電気伝導度 (μ s/cm)	5.1	5.5	5.4	5.1	12	14	16	18	22
pH	4.8	4.7	4.8	4.6	6.8	6.7	6.5	6.7	7.0

【0023】〔実施例5～8、比較例6、7〕実施例2
の条件で熱処理したマイクロシリカ971を用い、表2
に示す条件で鉍酸洗浄を行い、アルカリ金属元素の除去

を行った。

【0024】

【表2】

(5)

	実施例				比較例	
	5	6	7	8	5	6
鉍酸水溶液濃度 (%)	10	5	1	10	0.3	0.3
酸の種類	塩酸	塩酸	塩酸	硝酸	塩酸	硝酸
洗浄時間 (分)	30	30	60	60	60	60
洗浄温度 (℃)	25	30	30	25	30	25
洗浄処理後のアルカリ金属イオンの量 (ppm) : 95℃で20時間抽出						
Naイオン	4	5	5	3	25	31
Kイオン	5	5	6	5	86	78

【0025】〔参考例〕実施例5の条件で洗浄処理したマイクロシリカと通常市販されている溶融球状シリカを1:9の割合で混合したシリカ400重量部、エポキシクレゾールノボラック樹脂66重量部、硬化剤としてフェノールノボラック樹脂32重量部、臭素化エポキシ樹脂2重量部、離型剤としてカルナバワックス1重量部、三酸化アンチモン10重量部、触媒としてトリフェニルホスフィン0.7重量部、更にカップリング剤としてγ-グリシドキシトリメトキシシラン1重量部を配合し、高速で攪拌混合した後、加熱二本ロールで5分間混練することで、半導体封止用エポキシ樹脂組成物(1)を得た。また、比較のため従来から知られている微細球状シリカ(SO25R:アドマテックス製)を市販されている上記と同じ溶融球状シリカに実施例と同様に添加し、実施例と同じ配合で半導体封止用エポキシ樹脂組成物(2)を得た。更に、全く微細球状シリカを含有しない溶融球状シリカを充填材としたほかはエポキシ樹脂組成物(1)と全く同じ配合でエポキシ樹脂組成物を得た。*

*なお、上記微細球状シリカ(SO25R)の平均粒径は0.5μm、95℃で25時間抽出した際のナトリウムイオンとカリウムイオンは1ppmと2ppmであった。

【0026】次に、ここで得られたエポキシ樹脂組成物のスパイラルフロー、ゲル化時間、バリ特性を下記方法で調べた。その結果を表3に示す。

(イ) スパイラルフロー

EMMI規格に準じた金型を使用して175℃、70kg/cm²、成形時間120秒の条件で測定した。

(ロ) ゲル化時間

組成物のゲル化時間を175℃の熱板上で測定した。

(ハ) バリ特性

175℃、70kg/cm²の成形圧力で成形した際、それぞれの溝に流出した樹脂の長さを測定しバリ長さとした。

【0027】

【表3】

	スパイラルフロー (cm)	ゲル化時間 (秒)	バリ特性 (バリ長さ mm)			
			10	30	50	70
エポキシ樹脂組成物 (1)	125	25	1	2	2	5
エポキシ樹脂組成物 (2)	128	26	1	2	3	6
エポキシ樹脂組成物 (3)	98	26	5	3	3	5

【0028】表3の結果から、本発明の高純度化した微細球状シリカは従来のものと同等の性能を有していることが明らかである。

【0029】また、耐湿信頼性測定用テスト素子を20

ピンSOJフレームに接着し、エポキシ樹脂組成物(1)と(2)で175℃、2分で成形した後、180℃で4時間ポストキュアした。これを121℃のプレッシャークッカー中に1000時間放置した後のアルミ

(6)

9

ニウム配線の腐食による断線不良率を測定した。結果は
いずれの樹脂組成物で封止したデバイスとも全く不良は

10

発生していなかった。従って、本発明で得られたシリカ
は耐湿信頼性の上でも良好であることが認められた。

フロントページの続き

(72) 発明者 塩原 利夫
群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内